

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİ (N-VİNİL-2-PIRROLİDON) İLE KARARLILAŞTIRILMIŞ NİKEL-
RUTENYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE
AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Bayram ABAY
DANIŞMAN: Doç.Dr.Murat RAKAP

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİ (N-VİNİL-2-PİRROLİDON) İLE KARARLAŞTIRILMIŞ NİKEL-
RUTENYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE
AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Bayram ABAY

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-
2018-7089 No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Murat RAKAP danışmanlığında, Bayram ABAY tarafından sunulan "**Poli(N-Vinil-2-Pirrolidon) ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümlerinin Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Hidrolizinde Katalizör Olarak Kullanılması**" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 14/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.06/2019 tarih ve 33-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



(imza)

Bayram ABAY

ÖZET

POLİ (N-VİNİL-2-PIRROLİDON) İLE KARARLAŞTIRILMIŞ NİKEL-RUTENYUM NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

ABAY, Bayram
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat RAKAP
Haziran 2019, 63 Sayfa

Bu tez çalışmasında, en önemli katı kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri olan amonyak borandan hidrojen eldesini katalizleyecek poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanokümlerinin sentezi ve tanımlanması gerçekleştirildi. Çalışmada ilk olarak, nikel-rutenyum bimetalik nanokümleri sulu çözeltide PVP yardımıyla kararlı hale getirilerek sentezlendi. Daha sonra, sentezi gerçekleştirilen bimetalik nanokümler, XRD, XPS, (HR)TEM ve UV-görünür bölge spektroskopisi gibi ileri analitik yöntemler kullanılarak tanımlandı. Son olarak, başarılı bir şekilde sentezlenen ve tanımlanan nikel-rutenyum bimetalik nanokümlerinin amonyak boranın hidrolizinden hidrojen eldesinde kullanılmalarına ilişkin kinetik çalışmalar gerçekleştirildi.

Anahtar kelimeler: Amonyak boran, Hidroliz, Nanoküme, Nikel, Rutenyum.



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (N-VINYL-2-PYRROLIDONE)-STABILIZED NICKEL-RUTHENIUM NANOPARTICLES AND THEIR USE AS CATALYST IN THE HYDROLYSIS OF AMMONIA BORANE

ABAY, Bayram
M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat RAKAP
June 2019, 63 Pages

In this thesis study, poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized nickel-ruthenium nanoparticles were synthesized and characterized to catalyze hydrogen generation from ammonia borane, one of the most important solid chemical hydrogen storage materials. First, nickel-ruthenium bimetallic nanoparticles were synthesized by stabilization of PVP in aqueous solution. Later, synthesized bimetallic nanoparticles were characterized by advanced analytical methods such as XRD, XPS, (HR)TEM, and UV-visible spectroscopy. Lastly, kinetic studies were carried out to liberate hydrogen from hydrolysis of ammonia borane by successfully synthesized and characterized bimetallic nickel-ruthenium catalys.

Keywords: Ammonia borane, Hydrolysis, Nanocluster, Nickel, Ruthenium.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Murat RAKAP'a teşekkür ederim. Ayrıca Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ'a; Kimya Bölümü öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN ile Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a; Sayın Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ'ye ve son olarak da Anorganik Kimya araştırma grubunda yer alan tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli arkadaşlarıma ve bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan anne ve babama teşekkür ederim. Bu çalışmayı FYL-2018-7089 no'lu proje ile destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

2019

Bayram ABAY



İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|-------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | iii |
| ÖN SÖZ..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| ÇİZELGELER LİSTESİ | ix |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | xi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xiii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Hidrojen Ekonomisi..... | 1 |
| 1.2. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen..... | 2 |
| 1.2.1. Hidrojen depolama..... | 3 |
| 1.2.1.1. Kimyasal hidrojen depolama..... | 4 |
| 1.2.1.2. Amonyak boranın özellikleri..... | 4 |
| 1.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri..... | 5 |
| 1.3.1. Kömürün gazlaştırılması..... | 6 |
| 1.3.2. Buhar reformasyonu | 6 |
| 1.3.3. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu..... | 7 |
| 1.3.4. Kvaerner yöntemi | 7 |
| 1.3.5. Suyun termal bozulması | 7 |
| 1.3.6. Suyun elektrolizi..... | 7 |
| 1.3.7. Fotovoltaik hücrelerden hidrojen üretimi | 8 |
| 1.3.8. Biyokütleden hidrojen üretimi | 8 |
| 1.4. Geçiş Metal Nanopartikülleri..... | 8 |
| 1.4.1. Metal nanopartikül sentezi..... | 9 |
| 1.4.2. Geçiş metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması..... | 10 |
| 1.4.2.1. Sterik kararlılaştırma | 11 |
| 1.4.2.2. Elektrostatik kararlılaştırma | 11 |
| 1.4.2.3. Elektrostatik denge | 11 |
| 1.5. Katalizörler | 12 |
| 1.5.1. Homojen katalizörler | 14 |
| 1.5.2. Heterojen katalizörler | 14 |

| | Sayfa |
|---|--------------|
| 1.5.3. Biyolojik katalizörler..... | 15 |
| 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ | 17 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 19 |
| 3.1. Materyaller..... | 19 |
| 3.1.1. Kimyasallar | 19 |
| 3.1.2. Cihazlar | 19 |
| 3.1.3. Amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan Hidrojen gazı miktarının ölçülmesi | 20 |
| 3.2. Yöntem..... | 21 |
| 3.2.1. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanokümlerinin sentezi | 21 |
| 3.2.2. Amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi | 21 |
| 3.2.3. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanokümlerinin amonyak boranın hidrolizindeki aktivasyon enerjisinin hesaplanması | 22 |
| 3.2.4. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanokümlerinin Kararlılık Testi | 22 |
| 4. BULGULAR | 23 |
| 4.1. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümlerinin Sentezi..... | 23 |
| 4.2. Amonyak Boranın Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlaştırılmış Nikel- Rutenyum Nanokümleri Katalizörlüğündeki Hidrolizinin Tepkime Kinetiği .. | 26 |
| 4.3. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümlerinin Amonyak Boranın Hidrolizindeki Aktivasyon Enerjisi | 30 |
| 4.4. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümlerinin Amonyak Boranın Hidrolizindeki Kararlılığı..... | 32 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 33 |
| KAYNAKLAR..... | 35 |
| ÖZ GEÇMİŞ..... | 41 |

ÇİZELGELER LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|-------|
| Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen, 2006) | 15 |
| Çizelge 5.1. Amonyak boranın hidroliz tepkimesinde kullanılan bazı katalizör sistemlerinin çevrim frekansı (TOF) ve aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri. | 34 |



ŞEKİLLER LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 1.1. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin hacimce hidrojen yoğunluğuna karşı kütlece hidrojen içeriği grafiğinde gösterimi | 2 |
| Şekil 1.2. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler | 5 |
| Şekil 1.3. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi..... | 9 |
| Şekil 1.4. Geçiş metal NP sentez yöntemleri | 9 |
| Şekil 1.5. Kararlılaştırıcılar varlığında metal tuzlarının indirgenmesi ile NPoluşumu. | 10 |
| Şekil 1.6. A) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi B) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi | 11 |
| Şekil 1.7. Metal NP'lerin elektrostatik kararlılaştırılması | 12 |
| Şekil 1.8. Bir tepkimenin katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması. | 13 |
| Şekil 2.1. Poli(N-vinil-2-pirrolidon)'un yapısı..... | 18 |
| Şekil 3.1. Amonyak boranın hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek..... | 20 |
| Şekil 4.1. Ru ³⁺ ve Ni ²⁺ iyonları ile NiRu@PVP nanokümelerine ait UV-görünür bölge spektrumları..... | 23 |
| Şekil 4.2. NiRu@PVP nanokümelerine ait (a) TEM ve (b) HR-TEM görüntüleri. | 24 |
| Şekil 4.3. NiRu@PVP nanokümelerine ait tam tarama XPS spektrumu. | 25 |
| Şekil 4.4. NiRu@PVP nanokümelerinin Ni 2p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu. | 25 |
| Şekil 4.5. NiRu@PVP nanokümelerinin Ru 3p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu. | 26 |
| Şekil 4.6. Ni@PVP, Ru@PVP ve NiRu@PVP nanokümelerinin TOF değerlerinin karşılaştırılması..... | 27 |

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 4.7. Amonyak boranın (AB) farklı NiRu@PVP nanokümeleri konsantrasyonlarındaki hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H ₂ /mol AB grafikleri | 28 |
| Şekil 4.8. NiRu@PVP nanokümeleri tarafından katalizlenen amonyak boranın hidroliz tepkimesi için hidrojen oluşum hızına karşı NiRu@PVP katalizör konsantrasyonunun logaritmik grafiği..... | 28 |
| Şekil 4.9. Amonyak boranın NiRu@PVP nanokümeleri katalizörlüğünde ve farklı amonyak boran konsantrasyonlarındaki hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı açığa çıkan hidrojen gazı hacmi grafikleri..... | 29 |
| Şekil 4.10. NiRu@PVP nanokümeleri tarafından katalizlenen amonyak boranın hidroliz tepkimesi için hidrojen oluşum hızına karşı NH ₃ BH ₃ substrat konsantrasyonunun logaritmik grafiği..... | 30 |
| Şekil 4.11. Amonyak boranın NiRu@PVP nanokümeleri katalizörlüğünde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H ₂ /mol AB grafikleri..... | 31 |
| Şekil 4.12. NiRu@PVP nanokümelerinin amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki Arrhenius eğrisi. | 31 |
| Şekil 4.13. NiRu@PVP nanokümelerinin amonyak boranın hidrolizindeki kararlılık testlerinin farklı katalitik çevrimlerine ait tepkime süresine karşı mol H ₂ /mol AB grafikleri..... | 32 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Simgeler | Açıklama |
|---------------------------------|--|
| [Q] | Katalizörün mol sayısı |
| Ea | Aktivasyon Enerjisi |
| k | Hız Sabiti |
| v | Katalitik Hız |
| NH ₃ BH ₃ | Amonyak Boran |
| m | Metre |
| NaBH ₄ | Sodyum borhidrür |
| m ³ | Metre küp |
| km | Kilometre |
| W | Vat |
| kW | Kilovat |
| kg | Kilogram |
| kWh | Kilovat saat |
| Mpa | Mega paskal |
| H ₂ | Hidrojen |
| Kısaltmalar | Açıklama |
| AB | Amonyak Boran |
| TOF | Çevrim Frekansı (Turnover Frequency) |
| TON | Çevrim sayısı (Turnover Number) |
| XPS | X ışınları fotoelektron spektroskopisi |
| TEM | Geçirgenli Elektron Mikroskopi |
| Nm | Nanometre |



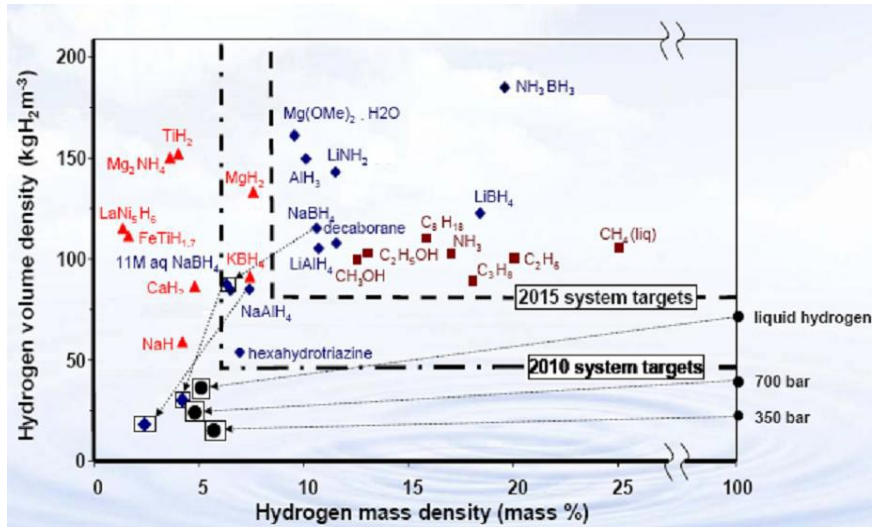
1. GİRİŞ

1.1. Hidrojen Ekonomisi

Enerji, 21. Yy'da toplum biçimini ve yaşamını etkileyecek faktörlerin en başında gelmektedir. Günümüzde dünyanın ısınma, ulaşım, elektrik üretimi gibi konulardaki enerji gereksinimi çoğunlukla petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (Rand ve ark., 2005). Fakat, çevre kirliliği, fosil yakıtların yanmasıyla oluşan gazların neden olduğu küresel ısınma ve fosil yakıt rezervlerindeki azalma dolayısıyla sürdürülebilir bir enerji geleceği için yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunmasına ilişkin ilgiyi giderek arttırmaktadır (Zhang ve ark., 2006). Bununla birlikte, yenilenebilir enerji kaynaklarının çevre üzerindeki olumsuz etkileri fosil yakıtlara oranla daha az olmasına karşın, yenilenebilir kaynaklardan enerji üretiminin gerektirdiği yüksek maliyet, süreklilik sorunu ve teknolojilerinin henüz tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenler, enerji arzı açısından bu kaynaklara bazı kısıtlar getirmektedir (Aslan, 2007). Bu durumun çözümü konusunda ise en iyi yöntem olarak enerjinin depolanması öngörülmektedir. Bu bağlamda, hidrojen, tıpkı elektrik gibi, yüksek kaliteli bir enerji taşıyıcısı olarak ortaya çıkmaktadır. Hidrojen ve elektrik paralel ve birbirinin yerine kullanılacak enerji taşıyıcıları olarak düşünülmektedir (Gupta, 2009). Dolayısıyla, üretilmiş enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilir ve yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin yanma ürünlerinin sera etkisi, ozon tabakasını delme, asit yağmuru, hava kirliliği gibi herhangi bir olumsuz etkisi de bulunmamaktadır. Hidrojenin ulaşım, ısınma ve enerji üretimi için kullanılabildiği ve dolayısıyla da bugün kullanılmakta olan yakıtların yerini alabileceği kanıtlanmıştır (Hussain ve ark., 2007). Buna rağmen, 'hidrojen ekonomisi' olarak adlandırılan ve hidrojenin üretim, depolanma, dağıtım ve tüketim aşamalarını kapsayan ileri teknoloji sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

1.2. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen

Hidrojen; hidrojen ekonomisinde, bir enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilmektedir. Hidrojenin üretilmesi, depolanması ve verimli kullanılmasıyla ilgili çalışmalar çok büyük bir hızla devam etmektedir. Hidrojenin önemli bir enerji taşıyıcı olarak kullanımını kolaylaştırmak için yeni depolama tekniklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. (Schlapbach ve ark., 2001). Hidrojenin depolanması için metal/kompleks hidrürler (Grochala ve ark., 2004), metal nitrürler (Hu ve ark., 2006), karbon nanofiberler (Browning ve ark., 2002), TiO₂ nanotüpler (Schüth ve ark., 2004), inorganik nanomalzemeler (Chen ve ark., 2003), metal-organik yapılar (Rosi ve ark., 2003), intermetalik hidrürler (Rood ve ark., 2006) gibi çok çeşitli katı hidrojen depolama malzemeleri kullanılmıştır. Bu katı hidrojen depolama malzemeleri arasında, yüksek gravimetrik ve volumetrik hidrojen depolama kapasiteleri sayesinde uygun koşullarda kimyasal katı hidrojen depolama malzemeleri (Şekil 1.1) ve bunlar arasında da düşük molekül ağırlıklı bor içeren bileşikler büyük dikkat çekmektedir. (Züttel, 2003)



Şekil 1.1. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin hacimce hidrojen yoğunluğuna karşı kütlece hidrojen içeriği grafiğinin gösterimi (Amendola ve ark., 2000).

Katı hidrojen depolama malzemelerinden biri olan bor bileşiklerinden sodyum borhidrür üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, sodyum borhidrür çözeltilerinin kararsızlığının baz ilavesini gerektirmesi ve oluşan metaboratın sodyum borhidrüre geri dönüşümünün zor ve pahalı olması sebebiyle bu alandaki çalışmalar yeni bor bileşiklerinin araştırılmasına yönelmiştir. Düşük molekül ağırlıklı bor bileşiği olan amonyak boran (NH_3BH_3) üzerinde 2007 yılı sonlarından itibaren üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Sodyum borhidrürün aksine, amonyak boranın sulu çözeltileri oldukça karardır ve herhangi bir baz ilavesi gerektirmez. Ayrıca, amonyak boranın hidrojen içeriği (% 19.7) sodyum borhidrürüne (% 10.7) oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Umegaki ve ark., 2009). Sodyum borhidrüre oranla amonyak boranın sahip olduğu bu özellikler, çalışmaların amonyak boran üzerine yoğunlaşmasının temel sebebidir.

1.2.1. Hidrojen depolama

Hidrojen depolama teknikleri 4 temel grupta incelenebilir: hidrojen (i) yüksek basınçlı gaz halde (ii) sıvı halde (iii) metal hidrürleri şeklinde ve (iv) kimyasal hidrürleri şeklinde depolanabilmektedir (Marrero ve ark., 2009). Düşük yoğunluklu hidrojenin katı fazda uygun bir şekilde depolanması hidrojen ekonomisindeki en önemli sorunlardan biridir. Bunun için katı fazda olan metal hidrürler, metal organik gözenekli yapılar, nano-gözenekli yapılar ve kimyasal bileşikler hidrojen depolama materyali olarak incelenmiş, bunlar arasında kimyasal hidrürler; yani hidrojenin bir kimyasal bileşikte hidrür halinde depolanması, (i) daha verimli hidrojen depolama malzemeleri olmaları, (ii) kararlı olmaları, (iii) çözünür olmaları vb. özellikleri sebebiyle ön plana çıkmaktadır. Hidrojen enerjisinin katı halde kimyasal hidrürler şeklinde depolanabilir olması ve doğadaki diğer hidrojen kaynaklarının çok küçük hacimlerde katı halde saklayarak kullanmamızı sağlaması büyük bir avantajdır.

1.2.1.1. Kimyasal hidrojen depolama

Hidrojenin bir kimyasal bileşikte hidrür şeklinde depolanması ve gerektiğinde yine bir kimyasal tepkime yolu ile salıverilmesi kimyasal hidrojen depolama denir. Hidrojenini kolayca salıveren ve yüksek hidrojen içeriklerinden dolayı tercih edilen kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin, Amerikan Enerji Bakanlığı tarafından belirlenmiş aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir (ABD Enerji Bakanlığı 2009);

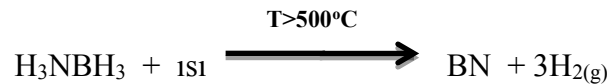
- Kütlece ve hacimce yüksek hidrojen içermelidir (%10'dan fazla olmalıdır).
- Kinetik açıdan hızlı olmalıdır.
- Termodinamik olarak uygun olmalıdır.
- Geri dönüşümlü olmalıdır.
- Güvenilir ve düşük maliyetli olmalıdır. (ABD Enerji Bakanlığı 2009)

1.2.1.2 Amonyak boranın özellikleri

- a) Amonyak boran, büyük elektronegativite farkına sebep olan B-N bağı ve hem hidritik B-H hem de protonik N-H bağı içeren bir bileşiktir.
- b) Güçlü moleküller arası çekim kuvvetine sahip olan amonyak boran oda sıcaklığında ve belli bir sıcaklık aralığında kararlı katı haldedir.
- c) Amonyak boran aynı zamanda zehirsiz ve çevre dostudur. Amonyak boran kolayca kullanılabilen ve yapısındaki hidrojeni farklı yollarla salıverebilmektedir.

Amonyak borandan hidrojen salıverilmesi üç farklı yolla gerçekleştirilebilir.

Termoliz: Amonyak boranın yüksek sıcaklıkta, kimyasal olarak parçalanması yolu ile hidrojenini salıvermesi termoliz denir. Amonyak boranın termolizi ile hidrojen salıverilmesi tepkime denklemi aşağıda gösterilmektedir.



Bu yöntem ile hidrojen salıverilmesi ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleşmekte ve 3 mol hidrojenin salıverilmesi için 500⁰C gibi bir sıcaklık gerekmektedir (Sit ve ark., 1987; Keaton ve ark., 2007; Hamilton ve ark., 2009).

Dehidrojenlenme: Amonyak boran, susuz organik çözücüler içerisinde ve uygun katalizör varlığında yapısındaki hidrojen açığa çıkar. Aşağıda amonyak boranın dehidrojenlenme tepkime denklemi gösterilmektedir



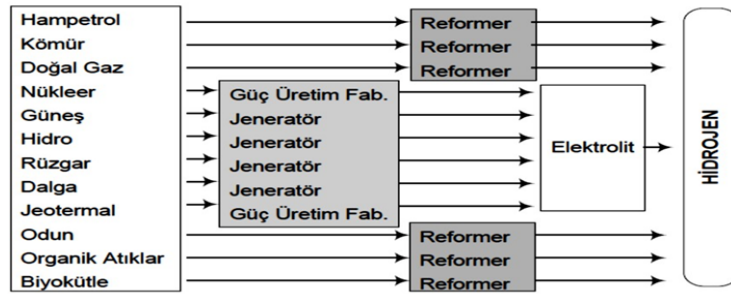
Fakat en aktif geçiş metali varlığında bile, amonyak borandan hidrojen açığa çıkması çok yavaş gerçekleşmektedir.

Hidroliz: Amonyak boran, sulu çözeltide yapısında bulunan 3 mol hidrojeni oda sıcaklığında hidroliz yolu ile verebilir (Xu ve ark., 2007; Metin ve ark., 2010). Amonyak boranın hidrolizi aşağıdaki gibidir:



1.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen üretiminin büyük miktarı kimyasal bileşiklerle ilişkilidir. Hidrojen, büyük ölçekli kullanımlarda; su, bitkiler, doğal gaz veya kömür gibi kaynaklardan elde edilir. Hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmesinin sebebi elde edilme aşamasında büyük miktarda enerji harcandığı içindir. Çünkü hidrojen kullanımı sonucunda açığa çıkan enerji, üretimi sırasında oluşturulan enerjidir. Bu yüzden hidrojenin nasıl üretildiği büyük önem arz etmektedir (Anonim 2007).



Şekil 1.2. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler (Beşergil 2007).

Hidrojen elde edilme yöntemleri; hidrojenin saflık derecesi, hedeflenen hidrojen miktarı ve hammadde miktarına göre değişiklik gösterir. Hidrojen üretim teknolojileri, yeni geliştirilmiş yöntemler incelendiğinde üç ana grup altında toplanır.

Fosil Kaynaklar ile: Buhar Reformasyonu, Ototermal Reformasyonu, Termal Disosiyasyon ve Kömürün Gazlaştırılması.

Yenilenebilir Enerji Kaynakları ile: Suyun Elektrolizi ve Fotoelektrolizi, Suyun Termal Parçalanması, Biyokütle Gazlaşması ve Suyun Elektrolizi

Atık Gaz Sirkülasyonlarından Hidrojen Elde Etme: Rafineriler ve kimyasal madde fabrikaları gibi işletmelerde hidrojen miktarı fazla olan gazlardaki hidrojeni arıtma (Beşergil 2007).

Hidrojenin üretimi için en yaygın kullanılan metotlar aşağıda incelenmiştir.

1.3.1. Kömürün gazlaştırılması

Organik maddelerin gazlaştırılmasında, piroliz safhası olarak adlandırılan yaklaşık 500°C sıcaklığa kadar ısıtılarak katran, gazlar ve karbon elde edilir. CO ve H₂, yüksek sıcaklık ve basınç uygulandığında karbon su buharıyla tepkimeye girmesiyle üretilir (Besancon et al. 2009).

1.3.2. Buhar reformasyonu

Hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir. Reaksiyon yüksek basınç ve sıcaklıkta Ni katalizörü ile birlikte gerçekleşir. Tepkimede gösterilen endotermik reaksiyon ihtiyaç duyulan enerjinin belirli kısmını metan gazının yanmasıyla elde edilir (Kothari ve ark., 2008). Reaksiyonlar, aşağıda gösterildiği gibidir.



1.3.3. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu

Katalizöre ihtiyaç olmadan düşük basınç altında gerçekleşir. Kısmi oksidasyon işleminin dezavantajı ise ortama CO₂ ile birlikte CO gazı açığa çıkarmasıdır. Çıkan CO gazı da elde edilen hidrojenin kullanım alanını kısıtladığı için ortalama verim %50 civarındadır (Dincer 2002).

1.3.4. Kvaerner yöntemi

Yüksek sıcaklıklarda hidrokarbonlardan elektrik akımının geçirilmesiyle aktif karbon ve hidrojen açığa çıkması esasına dayanır. Süreç sonunda CO₂ oluşmaması diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Meydana gelen mevcut enerjinin yaklaşık %40'ını aktif karbon (AC), %48'ini hidrojen ve %10'nunu su buharı oluşturur (Güngörmez 2015). Reaksiyon, aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



1.3.5. Suyun termal bozulması

Isıl işleme su buharının hidrojen ve oksijene ayrışması sonucu elde edilen bir metottur. Suyun yaklaşık 3400 K (kelvin) kadar yüksek sıcaklığa ısıtılması ile dönüşüm gerçekleşir (Dincer 2002).

1.3.6. Suyun elektrolizi

Hidrojen üretimi için biline en kolay yöntem olan suyun elektrolizi tekniğinde, elektrik akımı sudan geçirilerek su moleküllerinin hidrojen ve oksijene ayrışmasını sağlar. Fosil yakıtlara göre yüksek maliyetli olan bu tekniğin diğer yöntemlere göre avantajı hidrojen üretiminde atmosfere herhangi bir kirletici gaz açığa çıkarmamasıdır. Ancak elektroliz için gereken enerji yine fosil yakıtlardan sağlandığı için gelecekte yaygın kullanımı konusunda şüpheler vardır (Acar ve ark., 2014).

1.3.7. Fotovoltaik hücrelerden hidrojen üretimi

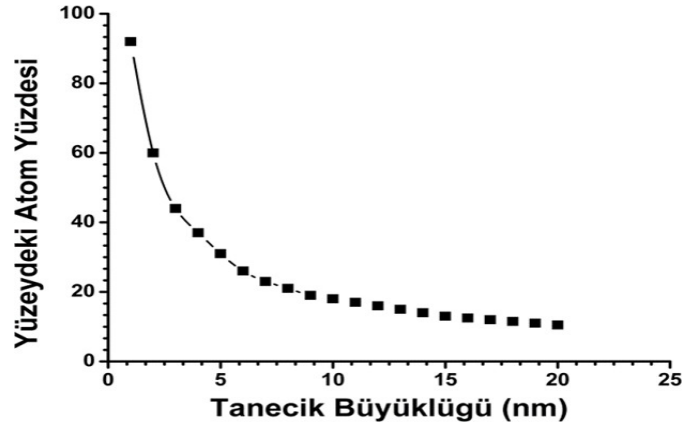
Maliyetli en yüksek hidrojen üretim yöntemlerinden biridir. Mevcut teknolojiyle fotovoltaik hücrelerden elektroliz yöntemi ile sudan hidrojen üretiminin, fosil yakıtlara göre maliyeti yaklaşık 25 kat daha yüksektir. Ancak çalışmalar fotovoltaik hücrelerin maliyetini zamanla düşüreceğini göstermektedir (Joshi ve ark., 2010).

1.3.8. Biyokütleden hidrojen üretimi

Piroliz yöntemi ile biyokütleden (ormandaki ağaç, yaprak, tarım ve katı atıklar v.b gibi) hidrojen elde edilir. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi gibi önce gazlaştırma işlemi uygulanır ve hidrojen, karbonmonoksit, metan, karbondioksit, su buharı ve diğer hidrokarbonlar oluşur (Cipriani ve ark., 2014).

1.4. Geçiş Metal Nanopartikülleri

Nanomateriyaller, külçe metallere göre sıradışı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu yüzden son yıllarda, nanoboyutlu malzemeler büyük bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Nanomateriyaller; yarı iletkenler, katalizörler, fotokatalizörler, manyetik malzemeler ve tıbbi uygulamalarda yerlerini almışlardır (Li ve ark., 2014). Geçiş metal NP'ler boyutları 1 ile 10nm arasında değişen malzemelerdir. Örneğin; metal NP'ler, külçe metallerin etkinlik göstermediği katalitik tepkimelerde yüksek etkinlik ve seçicilik gösterebilirler (Schmid 1994). Tepkimelerde gösterdikleri yüksek katalitik etkinliğinin sebebi ise parçacık boyutlarının küçülmesi ve bununla birlikte yüzeylerinde bulunan katalitikçe etkin atom sayısının artmasıdır (Aiken ve ark.. 1999). Geçiş metal NP'lerin sentez yolları ile heterojen katalizörler için neredeyse imkansız parçacık boyutu ve yüzey bileşiminin kontrolünü temin etmek mümkündür (Zahmakiran ve ark., 2013).

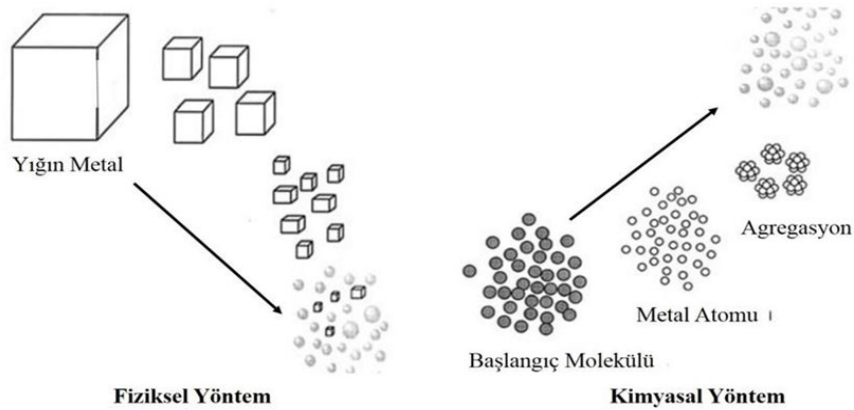


Şekil 1.3. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi (Klabunde ve ark., 1996).

Şekil 1.3'da gösterildiği gibi tanecik boyutu küçüldükçe yüzeydeki etkin atom yüzdesi artmaktadır. Özellikle 5nm'nin altında boyuta sahip geçiş metali NP'lerinde yüzeydeki katalitikçe etkin atom yüzdesi çok belirgin bir şekilde artış göstermektedir.

1.4.1. Metal nanopartikül sentezi

Geçiş metal nanopartikülleri hazırlamak için kullanılan birçok yöntem vardır. Bu metotlar iki ana başlık altında toplanır: fiziksel ve kimyasal metotlar (Roucoux ve ark., 2002). Nanopartiküllerin termodinamik olarak kararlılaştırılmaları gerekmektedir.

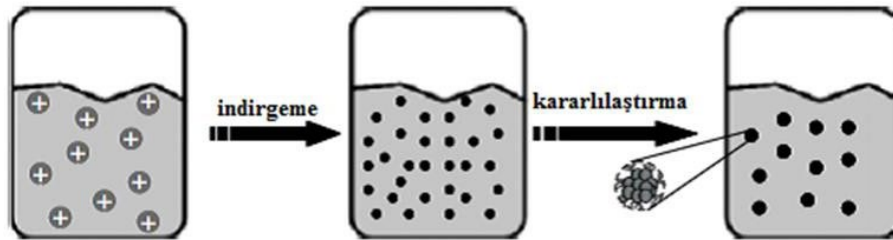


Şekil 1.4. Geçiş metal NP sentez yöntemleri (Roucoux ve ark., 2002).

Fiziksel yöntemle geçiş metal nanopartikül sentezi: (Top-down metodu) Makro boyuttaki metallerin mekanik olarak öğütülmesi/küçültülmesi yolu ile gerçekleştirilir. Kimyasal indirgeme yöntemiyle geçiş metal nanopartiküllerin sentezi: (Bottom-up metodu) Geçiş metal NP'lerin sentezinde başlangıç metal tuzlarının termolitik, fotolitik, radyolitik veya kimyasal indirgeme yöntemleri ile metal öncü moleküllerinin nanoboyuta dönüştürülmesi beklenir. Kolloidal metal NP'ler, genelde uygun bir çözücü içinde çözülmüş metal tuzlarının kimyasal olarak indirgenmesi ile sentezlenmektedir. Kimyasal yolla metal NP'ler sentezlenirken kullanılacak yöntem, başlangıç metal tuzu, indirgeyici reaktif, kararlılaştırıcı reaktif ve çözücü içerir (indirgeme reaktif reaksiyonda bazen hem çözücü hem de kararlılaştırıcı rol oynayabilir). Bu dört kimyasal reaktif ve sıcaklık parçacık boyutunu kontrol eden parametrelerdir. Metal tuzlarından metal atomlarına indirgenme hızı ve metal atomlarının büyüme hızının kontrol edilmesi, parçacık boyutunun kontrol edilmesini sağlar (Bönnemann ve ark., 2008).

1.4.2. Geçiş metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması

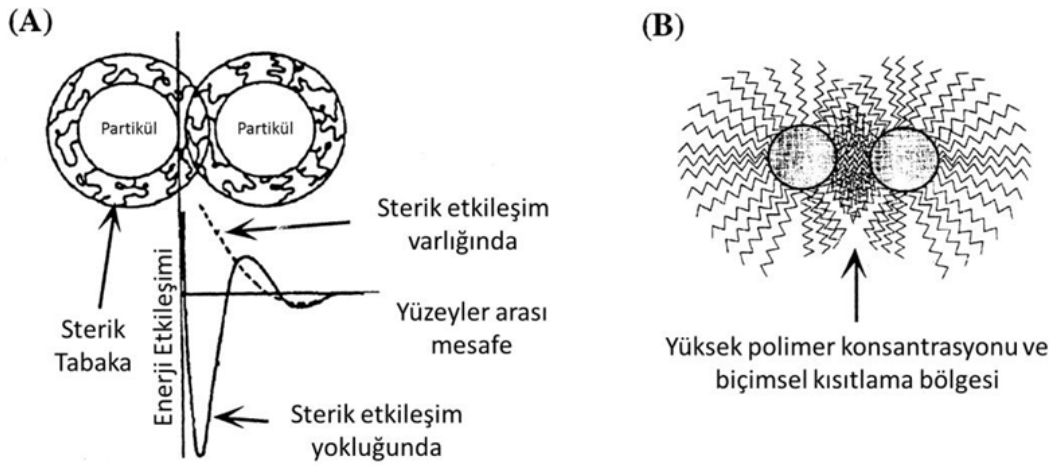
Geçiş metal NP'leri çözelti içinde termodinamik olarak kararsız olduklarından dolayı bunların kümeleşmesini ve topaklanmasını önlemek amacıyla sterik ve elektrostatik olarak kararlılaştırıcılar kullanılmalıdır (Schmid 1992). Ayrıca külçe metal oluşumunu engellemek amacıyla surfaktant veya uzun zincirli ligant varlığında reaksiyon gerçekleşir (Ferrando ve ark., 2006).



Şekil 1.5. Kararlılaştırıcılar varlığında metal tuzlarının indirgenmesi ile NP oluşumu (Pachón ve ark., 2008).

1.4.2.1. Sterik kararlılaştırma

Metal NP'lerin yüzeyini sterik olarak büyük hacimli yapılar olan surfaktant veya polimerler adsorplanarak birbirine yaklaşmakta olan NP'lerin bir araya gelmesi engellenir. Bu durum NP'lerin sterik olarak kararlaştırılmasıdır. Sterik kararlılaştırmada en yaygın kullanılan polimer poli (N-vinil-2-pirrolidon) PVP'dir.



Şekil 1.6. A) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi B) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi (Aiken ve ark., 1999).

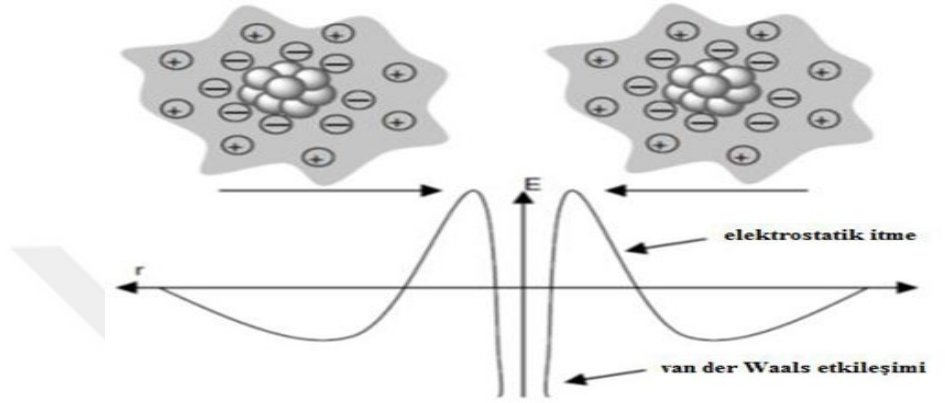
1.4.2.2. Elektrostatik kararlılaştırma

Elektriksel yüklü anyonlar ve kationlar tarafından koloidal metal NP'lerin yüzeyi sarılır ve iki metal arasında elektrostatik itmeler başlar. Bu durum Coulomb yasası ile açıklanır. Aynı yükler birbirlerini iterek NP'lerin bir araya gelip kümeleşmesine izin verilmez (Aiken ve ark., 1999).

1.4.2.3. Elektrostatik denge

Sterik ve elektrostatik iki etkiyi birleştirmenin üçüncü seçeneği elektrostatik denge olarak bilinir (Pachón ve ark., 2008). Parçacıklar arasındaki van der Waals

kuvvetleri negatif yüklü kolloidal parçacıklar arasındaki Coulomb kuvvetleriyle dengelenir. Yani itme ve çekme kuvvetlerinin dengede olduğu yerde kararlılaştırma gerçekleşir. İtme kuvvetleri fazla olursa NP'ler birbirinden iyice uzaklaşır. Çekme kuvvetleri fazla olursa külçe metal oluşumu gerçekleşir.

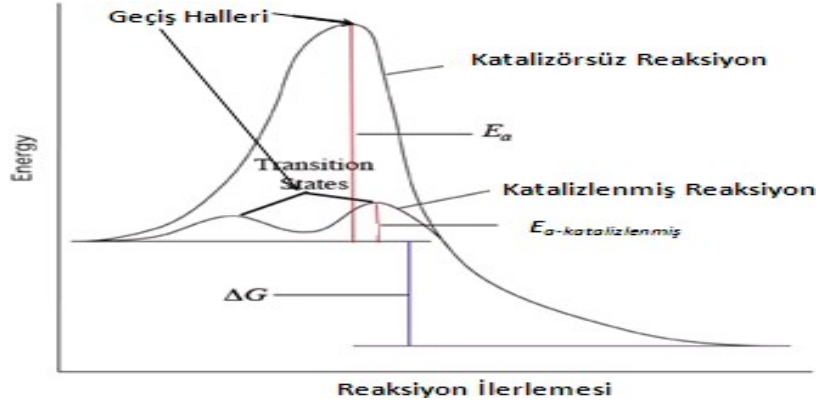


Şekil 1.7. Metal NP'lerin elektrostatik kararlılaştırılması (Pachón ve ark., 2008).

1.5. Katalizörler

Bir kimyasal tepkimenin daha düşük aktivasyon enerjili bir yoldan ilerlemesini sağlayarak tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen yapılara **katalizör**, bütün bu reaksiyon sistemine de **kataliz** denilmektedir. Termodinamik açıdan bir reaksiyon uygun sıcaklıklarda yavaş olabilir fakat bu durum sentez için bir kriter olarak değerlendirilmez. Bir reaksiyonun sıcaklığını artırmak, reaksiyon hızını önemli derecede artırmakla birlikte, böyle bir sistemi oluşturmak maddi bir külfet gerektirir. Bu sağlanmadığında reaksiyon ortamında istenilen ürünün verimi düşük olur ve ortamda yan ürünler oluşur. Reaksiyon hızını arttırmak için reaksiyon sıcaklığını arttırmak yerine katalizör kullanmak en uygun yoldur (Huheey ve ark., 1993).

Şekil 1.8'de görüldüğü üzere katalizörsüz gerçekleşen bir reaksiyonun ihtiyacı olan aktivasyon enerjisi (E_a) katalizörle gerçekleşen reaksiyonun ihtiyacı olan E_a 'dan daha fazladır.



Şekil 1.8. Bir tepkimenin katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması (Paselk 2008).

Bir katalizörün katalitik aktivitesini tanımlamak için onun TOF (Turnover frequency) değeri hesaplanır. TOF değeri bir mol katalizörün bir dakikada çevirdiği ürün miktarıdır. TOF değeri aşağıda “Eş. 1.1” verilen eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır. V reaksiyonun hızı ve $|Q|$ ise katalizörün mol sayısıdır. Bu eşitliğe göre yüksek hızın gözlemlendiği düşük katalizör derişimiyle gerçekleşen tepkimelerde daha yüksek bir TOF sayısı gözlenmektedir.

$$\text{TOF} = \frac{V}{|Q|} \quad (1.1)$$

Katalitik aktiviteyi tanımlamamıza yardımcı olan bir diğer faktör ise TON (turnover number) değeridir. Bu değer bize bir mol katalizör başına dönüşebilen ürün miktarını vermektedir. Aynı zamanda bir katalizörün katalitik ömrünü açıklayabilen değerdir. Bir mol katalizörün deaktive oluncaya kadar dönüştürdüğü ürünün mol sayısı olarak tanımlanmaktadır. Aşağıda “Eş.1.2” verilen eşitlik TON değerine aittir.

$$\text{TON} = \frac{\text{ürünün mol sayısı}}{\text{katalizörün mol sayısı}} \quad (1.2)$$

Katalizörler 3 grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar homojen, heterojen ve biyokatalizörlerdir.

1.5.1. Homojen katalizörler

Katalizörlerle reaksiyona giren maddelerin bir arada bulunduğu ve birbiri içerisinde homojen olarak karıştığı aynı faz içerisinde bulunan sistemlere homojen katalizörler denir. Bu reaksiyonlardaki en büyük sorunlar şunlardır:

- ortamdaki maddeler ile katalizörlerin aynı fazda olması.
- ürünlerin katalizörden ayrılması sırasında karşılaşılan zorluklar.

Çözülebilir homojen katalizör çeşitleri vardır. Bunlar; bronsted lewis asit ve bazı, metal kompleksler, metal iyonlar, organometalik kompleksler, organik moleküller ve enzimlerdir. Endüstri alanında kullanımı çok yaygın olmayan homojen katalizörler genellikle ilaç, gıda ve kimyasal maddelerin sentezinde kullanılmaktadırlar (Moulijn ve ark., 1993).

1.5.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizör içeren sistemler aynı anda farklı fazlarda kullanılabilir. Genel olarak katı katalizör kullanılır. Ancak reaksiyona girecek maddeler sıvı ya da gaz halde reaksiyon ortamında bulunabilirler. Reaksiyon esnasında gerçekleşen tepkime genellikle katı yüzeyinde olmaktadır. Endüstride yaygın olarak kullanılan heterojen katalizörlerin en önemli özellikleri şunlardır:

- Çok yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olmaları.
- Tepkime ortamından kolayca geri kazanılabilmeleridir.
- Heterojen katalizörlerin ticari olarak kullanılması uygunluğu.
- Heterojen katalizörlerin ürün kalitesinin yüksekliği.
- Kontrolünün kolaylığı.

Heterojen katalizörler 1 atm veya daha yüksek basınçlarda faaliyet gösteren ve birçok farklı faz içeren yüksek yüzey alanına sahip malzemelerdir. Bu malzemeler günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Heterojen katalizör olarak genellikle metaller, yarı iletkenler, yalıtkan maddeler ve katı asitler kullanılır (Shriver ve ark., 1999).

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen, 2006)

| Etkinlik | Homojen | Heterojen |
|------------------------------|---|--|
| Aktif Merkezler | Tüm metal atomları | Sadece yüzey atomları |
| Konsantrasyon | Düşük | Yüksek |
| Seçicilik | Yüksek | Daha düşük |
| Difüzyon sorunları | Pratik olarak yok | Var(kütle transfer kontrollü reaksiyon) |
| Reaksiyon koşulları | Ilımlı (50-200°C) | Sert(genellikle>250°C) |
| Kullanılabilirlik | Sınırlı | Geniş |
| Aktivite kaybı | Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon | Metal kristallerinin sinterleşmesi, zehirlenme |
| Kalızör Özellikleri | | |
| Yapı/stokiometri | Belirli | Belirlenmemiş |
| Modifikasyon olanakları | Yüksek | Düşük |
| Isıl kararlılık | Düşük | Yüksek |
| Katalizör Ayrılması | | |
| Katalizörün geri kazanılması | Bazen zahmetli(kimyasal dekompozisyon, destilasyon, ekstraksiyon) Mümkün | Sabit yataklı:Gerekli değil Süspansiyon:Filtrasyon |
| Katalizör kayıp maliyeti | Yüksek | Gerek yok: (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon) Düşük |

1.5.3 Biyolojik katalizörler

Biyolojik katalizörler olan enzimlerin çoğu genellikle protein içeren organik moleküllerden oluşmuştur. Yaşamı sürdürmek ve bütün biyolojik faaliyetlerimizi gerçekleştirmek için enzimler gereklidir.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Bugüne kadar amonyak boranın hidrolizinden hidrojen eldesini katalizlemede kullanılan katalizörler ve bunlardan elde edilen çevrim frekansı (TOF) cinsinden katalitik aktivite değerleri aşağıdaki gibidir:

RhNi@ZIF-8 nanokümleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucunda bu katalizöre ait çevrim frekansı değeri 58.8 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Xia ve ark., 2015).

RuCuNi@CNT nanokümleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucunda bu katalizöre ait çevrim frekansı değeri 311.2 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Xiong ve ark., 2015).

Wen ve ark. (2015) tarafından Ru@MCM-41 nanokatalizörleri de amonyak boranın hidrolizinde kullanılmış ve bu katalizörlere ait çevrim frekansı değeri 288 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

AuCo@CNT nanokatalizörleri de amonyak boranın hidrolizinde kullanılmış ve bu katalizörlere ait çevrim frekansı değeri 36.1 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Kang ve ark., 2015).

Yine, Cu₇₅Pd₂₅ nanokümleri de amonyak boranın hidrolizinde kullanılmış ve bu katalizörlere ait çevrim frekansı değeri 29.9 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Güngörmez ve ark., 2015).

PdPt@PVP nanokümleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucunda bu katalizöre ait çevrim frekansı değeri 125 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Rakap, 2015a).

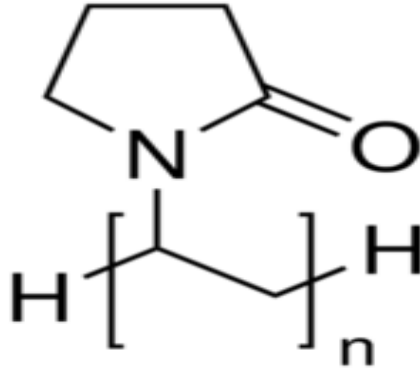
NiPd@rGO nanokümleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucunda bu katalizöre ait çevrim frekansı değeri 28.7 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Çiftçi ve ark., 2014).

AuCo@CN nanokümleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucunda bu katalizöre ait çevrim frekansı değeri 48.3 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Guo ve ark., 2015).

PdRh@PVP nanokümleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucunda bu katalizöre ait çevrim frekansı değeri 1333 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır

(Rakap, 2015b). Bu değer amonyak boranın hidrolizi için bugüne kadar bilinen en yüksek çevrim frekansı değeridir.

Bu tez çalışmasında ise, Şekil 2.1’de yapısı gösterilen poli(N-vinil-2-pirrolidon) (PVP) gibi polimerik bir kararlılaştırıcı yardımıyla bimetalik nikel-rutenyum nanokümleri (NiRu@PVP) sentezlendi ve amonyak boranın hidroliz tepkimesinden hidrojen eldesinde katalizör olarak kullanıldı.



Şekil 2.1. Poli(N-vinil-2-pirrolidon)’un yapısı.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Kimyasallar

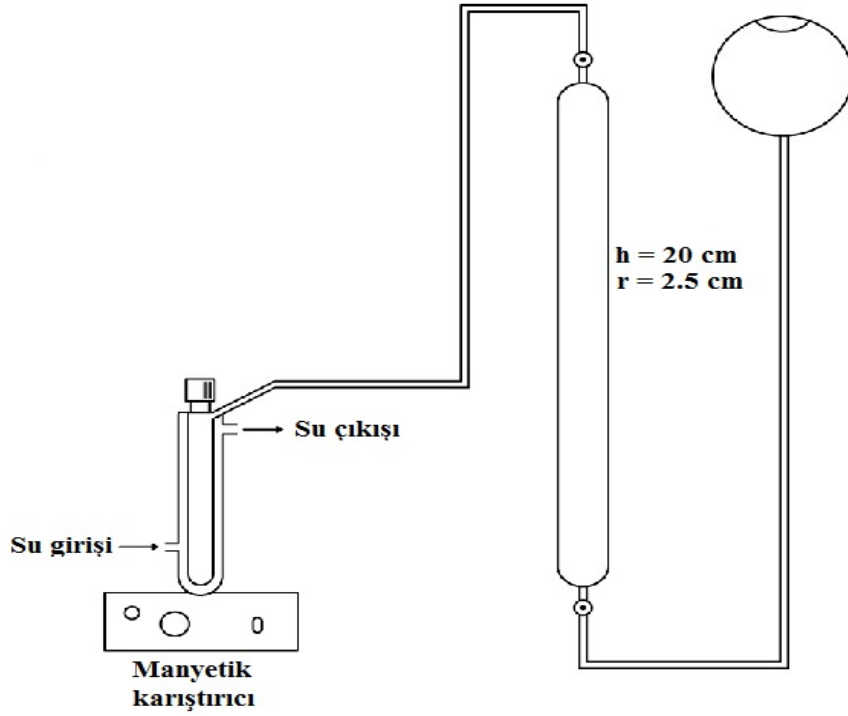
Nikel(II) klorür hekza hidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), rutenyum(III) klorür hidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), amonyak-boran kompleksi (NH_3BH_3), ve poli(N-vinil-2-pirrolidon) ve sodyum borhidrür (NaBH_4) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Deiyonize su Milli-Q saflaştırma sisteminde üretildi. Deneyleerde kullanılan tüm cam malzemeler ve teflon kaplı manyetik karıştırma aparatları kullanılmadan önce asetonla yıkandıktan sonra $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki etüvde kurutuldu.

3.1.2. Cihazlar

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin sentezi sırasında nikel ve rutenyum iyonlarının tamamen indirgenip nanokümelerin oluştuğunu teyit etmek için UV-görünür bölge spektroskopisi kullanıldı. Bu amaçla, Varian marka Cary 5000 model UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanıldı ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında absorbans ölçümü yapıldı. Sentezlenen poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerindeki nikel ve rutenyumun kararlı oldukları yükseltgenme basamaklarının tespiti amacıyla çekilen X-ışınları fotoelektron spektrumları (XPS), monokromatik Mg-K α kaynağı kullanılan VersaProbe PHI 5000 spektrometreden alındı. Sentezlenen poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin parçacık boyutları geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) fotoğrafları yardımıyla hesaplandı. TEM fotoğrafları 200 kV enerjide çalışan JEM JEOL 2100F marka ve modeldeki elektron mikroskobundan elde edildi.

3.1.3. Amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarının ölçülmesi

Amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi Şekil 3.1’de verilen düzende gerçekleştirildi. Bu düzenek, manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan 25 mL hacmindeki Schlenk tipi ceketli reaksiyon kabının, sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla bir sirkülatörlü su banyosuna (Lab Companion RW-0525) bağlanmasıyla oluşturuldu. Hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek amacıyla, ceketli reaksiyon kabı bir lastik hortum vasıtasıyla 20 cm yüksekliğinde ve 2.5 cm çapındaki içi su dolu dereceli cam boruya bağlandı. Hidroliz tepkimesi sonucu oluşan hidrojen gazının hacmi, çıkan gazın dereceli cam borudaki suyu itmesi sonucu meydana gelen değişim miktarına bağlı olarak hesaplandı.



Şekil 3.1. Amonyak boranın hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek.

3.2. Yöntem

3.2.1. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin sentezi

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelere (NiRu@PVP), Toshima ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemine uygun olarak alkolle indirgenme metoduyla sentezlendi (Toshima ve ark., 1991). Bu amaçla, rutenyum triklorür hidratin (0.25 mmol) 25 mL sudaki çözeltisi, nikel(II) klorür heksahidratın (0.25 mmol) etanoldeki çözeltisiyle karıştırıldı. Karışımın üzerine kararlılaştırıcı olarak poli(N-vinil-2-pirrolidon) (PVP, 2.5 mmol) ilave edilerek çözelti 90 °C'de 2 saat boyunca reflaks edildi. Elde edilen son çözeltide her iki metalin konsantrasyonu 5.0 mM'dir. Burada PVP, hem kararlılaştırıcı ve hem de indirgen rolü oynamaktadır. Bu süre sonunda elde edilen siyah renkli çözelti bimetalik nikel-rutenyum nanokümelerinin oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen bimetalik nanokümelere, aylarca kararlılıklarını korumaktadırlar.

3.2.2. Amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinlikleri, Bölüm 3.1.3.'te açıklanan düzenek yardımıyla tepkime süresince geçen zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı miktarı tespit edilmesiyle belirlendi. Bu amaçla ilk başta, Schlenk tipi ceketli tepkime kabı sirkülatörlü su banyosu yardımıyla 25.0 ± 0.1 °C sabit sıcaklığa getirildi. Daha sonra, 31.8 mg (1.0 mmol, 200 mM) amonyak boran (NH_3BH_3) 5-x mL deiyonize suda çözülerek tepkime kabına aktarıldı ve çözeltinin termal dengeye gelmesi için bir süre beklendi (karıştırma hızı 900 rpm'dir). Son olarak, hesaplanan miktarlarda (x mL) poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelere stok çözeltiden alınarak ağzı sıkıca kapatılmış olan tepkime kabına hızlıca enjekte edildi ve süre başlatılarak açığa çıkan hidrojen gazı miktarı tepkime sonuna kadar kaydedildi. Bu şekilde gerçekleştirilen katalitik hidroliz tepkimeleri ile tepkimenin katalizör (0.8,

1.0, 1.2, 1.4 ve 1.6 mM NiRu@PVP) ve substrat (80, 120, 160, 200 ve 240 mM NH_3BH_3) derişimine bağlılıkları incelenmiştir.

3.2.3. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin amonyak boranın hidrolizindeki aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması amacıyla, amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği şekilde sabit katalizör (1.2 mM poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelere) ve substrat (200 mM NH_3BH_3) derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda (5, 10, 15, 20 ve 25 °C) gerçekleştirilmiştir.

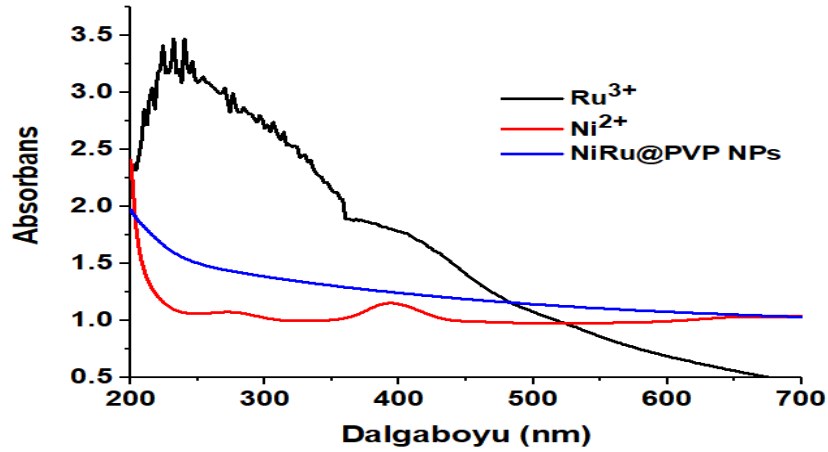
3.2.4. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin kararlılık testi

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki kararlılıkları, katalitik hidroliz tepkimesinin Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği şekilde her bir katalitik çevrim tamamen sona erdikten sonra tepkime kabına eşdeğer miktarda amonyak boran ilave edilmek suretiyle beş kez tekrar edilmesiyle tespit edilmiştir. Bu amaçla, her defasında 200 mM NH_3BH_3 sulu çözeltisi 1.2 mM poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin katalizörlüğünde 25.0 ± 0.1 °C'de hidroliz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tepkime süresine karşı mol H_2 /mol NH_3BH_3 değerleri şeklinde grafikte verilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümelerinin Sentezi

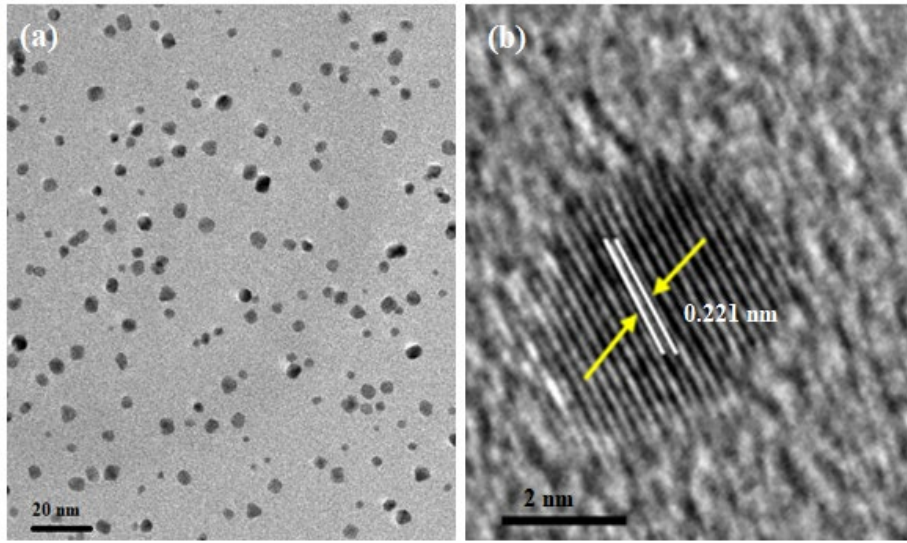
Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelere (NiRu@PVP), Toshima ve arkadaşları tarafından geliştirilen alkolle indirgenme yöntemine göre, uygun nikel ve rutenyum tuzlarının PVP varlığında eşzamanlı olarak indirgenmesiyle sentezlendi. Bu yöntemde, PVP hem kararlılaştırıcı hem de indirgen olarak kullanılmaktadır. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin oluşumu ilk olarak UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak teyit edildi. Çözeltinin renginin 2 saatlik riflasktan sonra siyaha dönmesi, çözeltideki Ni^{2+} ve Ru^{3+} iyonlarının indirgenerek Ni^0 ve Ru^0 'ye dönüştüğünü ve böylece bimetalik nanokümelerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu dönüşüm, Ni^{2+} ve Ru^{3+} iyonlarındaki d-d geçişlerine ait absorpsiyon piklerinin kaybolması dolayısıyla en iyi şekilde UV-görünür bölge spektrumundan takip edilebilmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Ru^{3+} ve Ni^{2+} iyonları ile NiRu@PVP nanokümelerine ait UV-görünür bölge spektrumları.

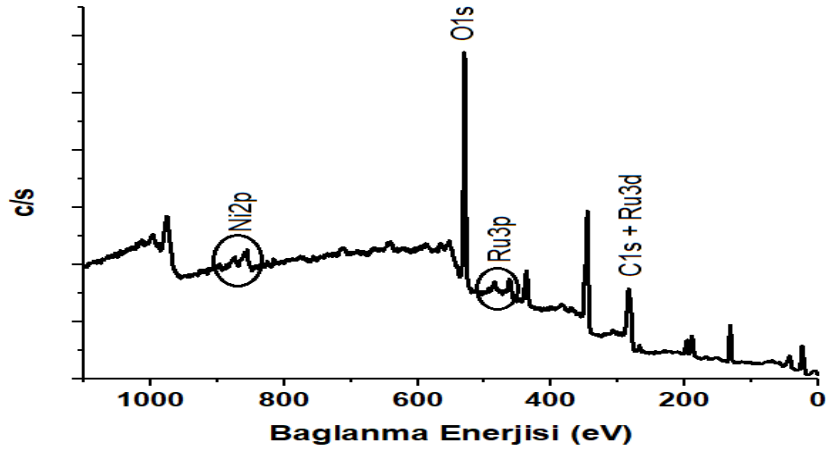
Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin (NiRu@PVP) parçacık boyutunun belirlenebilmesi için geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizi gerçekleştirildi. Elde edilen TEM görüntülerinde birbirine temas etmeyen

parçacıklar dikkate alındığında, Ni-Ru@PVP bimetalik nanokümelerinin ortalama tanecik boyutunun 3.8 nm olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.2a ve Şekil 4.2b'de görülen NiRu@PVP nanokümelerine ait HRTEM görüntüsünden elde edilen saçak aralığı değeri (0.221 nm) sentezlenen nanokümelerin alaşım yapısında olduğunu göstermektedir. Çünkü NiRu@PVP nanokümelere için bulunan bu saçak aralığı değeri, Ni(111) ve Ru(100) düzlemlerine ait saçak aralığı değerlerinden (0.206 nm ve 0.234 nm) farklı ve bu iki değer arasındadır.



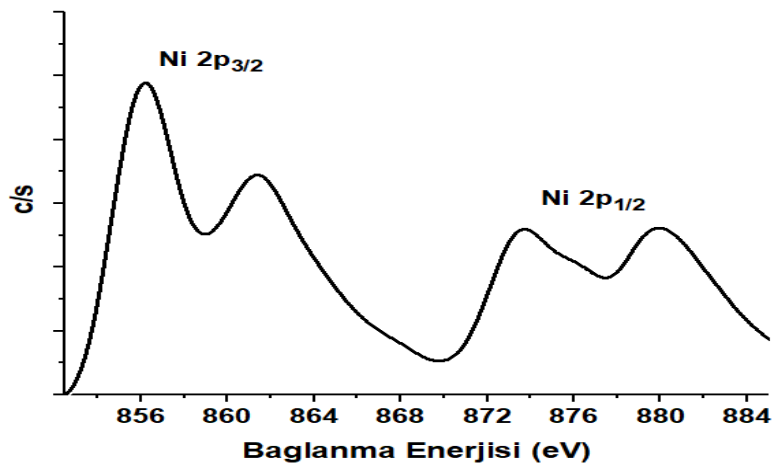
Şekil 4.2. NiRu@PVP nanokümelerine ait (a) TEM ve (b) HR-TEM görüntüleri.

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerindeki (NiRu@PVP) nikel ve rutenyum metallere kararlaştıkları yükseltgenme basamakları ise X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile belirlendi. Bu amaçla çözeltinin evaporatörde uçurulması sonucu NiRu@PVP nanokümelere katı halde izole edildiler. NiRu@PVP nanokümelerine ait tam tarama XPS spektrumu Şekil 4.3 'te verilmiştir.



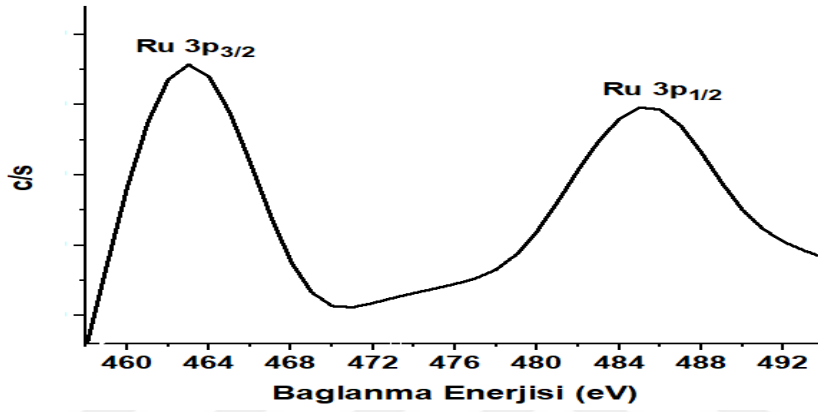
Şekil 4.3. NiRu@PVP nanokümelerine ait tam tarama XPS spektrumu.

Ni 2p bölgesinin yüksek çözünürlüklü kısmi tarama XPS spektrumu Şekil 4.4'te görülmektedir. Ni 2p bölgesinde 856.0 ve 873.7 eV'de görülen iki pik sırasıyla Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2}'ye ait olup katalizörde Ni⁰ varlığına işaret etmektedir. Benzer şekilde, 861.6 ve 880.4 eV'de görülen diğer absorpsiyon pikleri ise bunların oksitlerine aittir (Caner ve ark., 2017). Görülen bu oksit pikleri, NiRu@PVP nanokümelerinin XPS analizi için izole edilmeleri sırasında havayla temas etmelerinden dolayı oksitlenmelerinden kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 1999).



Şekil 4.4. NiRu@PVP nanokümelerinin Ni 2p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu.

Ru 3d bölgesine ait 280-290 eV bağlanma enerjisi aralığındaki absorpsiyon pikleri C 1s absorpsiyon pikleri ile çakıştığından bu bölge için bir değerlendirme yapmak mümkün değildir. Ru 3p bölgesinin yüksek çözünürlüklü kısmı tarama XPS spektrumu ise Şekil 4.5'te görülmektedir. Rutenyum metali için Ru 3p bölgesinde 463.0 ve 485.0 eV'de görülen absorpsiyon pikleri ise sırasıyla Ru 3p_{3/2} ve Ru 3p_{1/2}'ye ait olup katalizörde Ru⁰ varlığını kanıtlamaktadır (Wagner ve ark., 1979).



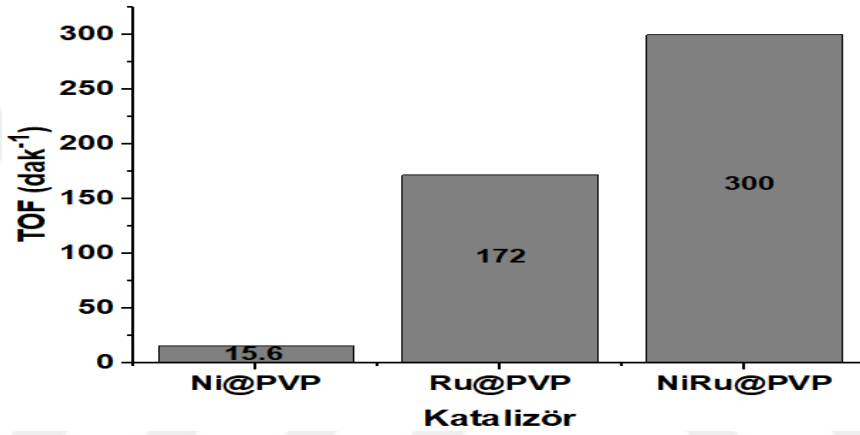
Şekil 4.5. NiRu@PVP nanokümelerinin Ru 3p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu.

Nikel ve rutenyuma ait tüm bu bağlanma enerjileri birlikte değerlendirildiğinde; nikelde ait bağlanma enerjisi değerlerinde küçük bir artış, rutenyuma ait bağlanma enerjisi değerlerinde ise bir miktar azalma olduğu görülmektedir. Her iki metale ait Pauling elektronegatiflik değerleri birlikte göz önünde bulundurulduğunda (Ni için 1.91 ve Ru için 2.20); alaşım tipi Ni-Ru nanokümelerinin oluşumu sırasında Ni metalinden Ru metaline doğru bir elektron transferi sonucu her iki metal etrafındaki elektron yoğunluğunun değişimi nedeniyle, gözlemlenen bu bağlanma enerjisi değerleri oldukça anlaşılabilir.

4.2. Amonyak Boranın Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümleri Katalizörlüğündeki Hidrolizinin Tepkime Kinetiği

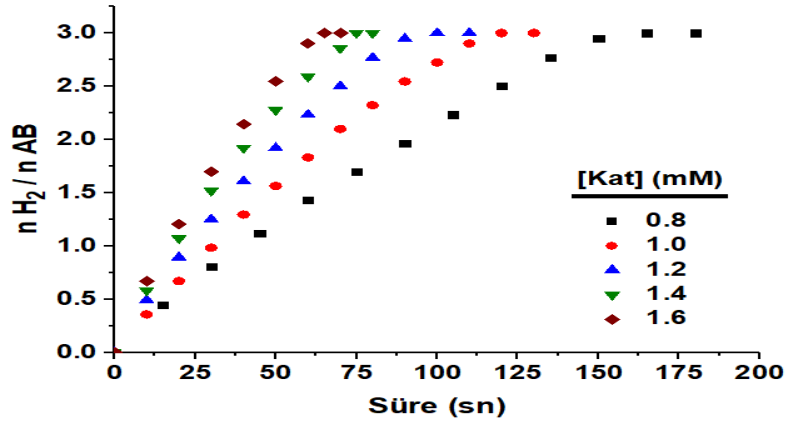
Sentezlenen ve başarılı bir şekilde tanımlanan bimetalik NiRu@PVP nanokümelerinin alaşım yapısında olduğu HRTEM ve XPS analizleri ile belirlenmiştir.

Bu sonucu destekleyen başka bir sonuç da 27inetic çalışmalardan elde edilmiştir. NiRu@PVP nanokümleri amonyak boranın hidroliz tepkimesinde 300.0 dak^{-1} 'lik oldukça yüksek bir çevrim frekansı (TOF) değerine sahip iken monometalik Ni@PVP ve Ru@PVP nanokümleri ise aynı tepkime sadece 15.6 dak^{-1} ve 172.0 dak^{-1} 'lik çevrim değerlerine sahiptirler (Şekil 4.6). Elde edilen bu sonuçlar, monometalik nanokümlerden farklı ve çok yüksek katalitik etkinliğe sahip olan NiRu@PVP bimetalik nanokümlerinin alaşım yapısında olduğunu göstermektedir.



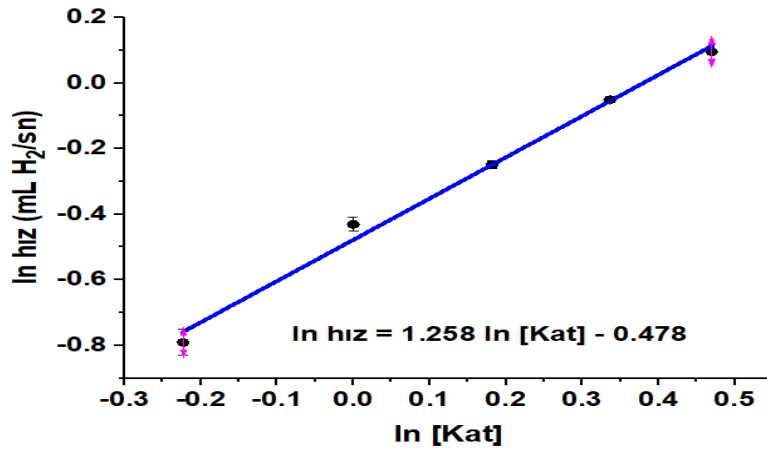
Şekil 4.6. Ni@PVP, Ru@PVP ve NiRu@PVP nanokümlerinin TOF değerlerinin karşılaştırılması.

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanokümlerinin (NiRu@PVP), amonyak borandan hidroliz tepkimesiyle hidrojen eldesinde oldukça aktif katalizörler oldukları belirlenmişti. Şekil 4.7, amonyak boranın (NH_3BH_3 , 200.0 mM) sulu çözeltisinin NiRu@PVP nanokümleri katalizörlüğündeki hidroliz tepkimesine ilişkin ($25.0 \pm 0.1 \text{ °C}$ 'de) farklı katalizör konsantrasyonlarında (0.8, 1.0, 1.2, 1.4 ve 1.6 mM) tepkime süresine karşı mol H_2 / mol NH_3BH_3 grafiklerini göstermektedir. Tepkimenin başından itibaren çok hızlı bir hidrojen gazı çıkışı görülmüş ve amonyak boranın tamamı kısa bir sürede metaborata dönüşmüştür. Beklendiği üzere, katalizör ve substrat konsantrasyonlarının çok düşük olduğu bu şartlarda herhangi bir amonyak gazı çıkışı gözlenmemiştir (Ramachandran ve ark., 2007).



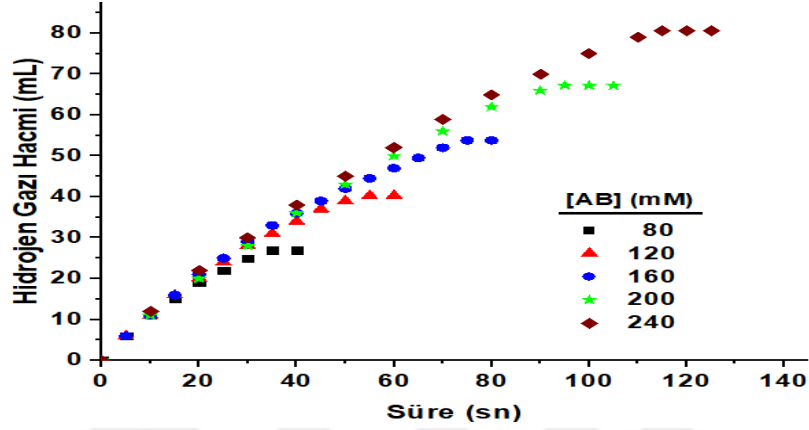
Şekil 4.7. Amonyak boranın (AB) farklı NiRu@PVP nanoküme konsantrasyonlarındaki hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H₂/mol AB grafikleri.

Yukarıdaki şekilde verilen doğrulardan hesaplanan hidrojen oluşum hızları artan katalizör konsantrasyonu ile artmaktadır. Hidrojen oluşum hızları NiRu@PVP katalizör konsantrasyonuna karşı logaritmik olarak grafiğe geçirildiğinde, eğimi 1.258 olan bir doğru elde edilmektedir (Şekil 4.8). Bu sonuç, amonyak boranın hidroliz tepkimesinin NiRu@PVP katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden ilerlediğini göstermektedir.



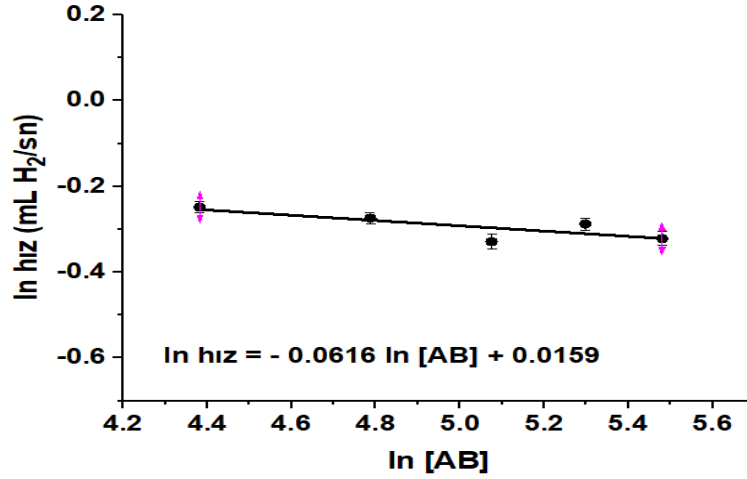
Şekil 4.8. NiRu@PVP nanoküme tarafından katalizlenen amonyak boranın hidroliz tepkimesi için hidrojen oluşum hızına karşı NiRu@PVP katalizör konsantrasyonunun logaritmik grafiği.

Amonyak boranın hidroliz tepkimesi, aynı şekilde sabit katalizör konsantrasyonu ve sıcaklıkta farklı substrat konsantrasyonlarında (80, 120, 160, 200, 240 mM NH_3BH_3) gerçekleştirilmiştir. Buna ilişkin, tepkime süresine karşı mol H_2 / mol NH_3BH_3 grafikleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Amonyak boranın NiRu@PVP nanokümleri katalizörlüğünde ve farklı amonyak boran konsantrasyonlarındaki hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı açığa çıkan hidrojen gazı hacmi grafikleri.

Yukarıdaki şekilde verilen doğrulardan hesaplanan hidrojen oluşum hızları NH_3BH_3 substrat konsantrasyonuna karşı logaritmik olarak grafiğe geçirildiğinde, eğimi -0.0616 olan bir doğru elde edilmektedir (Şekil 4.10). Bu sonuç, amonyak boranın hidroliz tepkimesinin çalışılan substrat konsantrasyonu aralığında NH_3BH_3 substrat konsantrasyonuna göre sıfırıncı dereceden ilerlediğini göstermektedir.



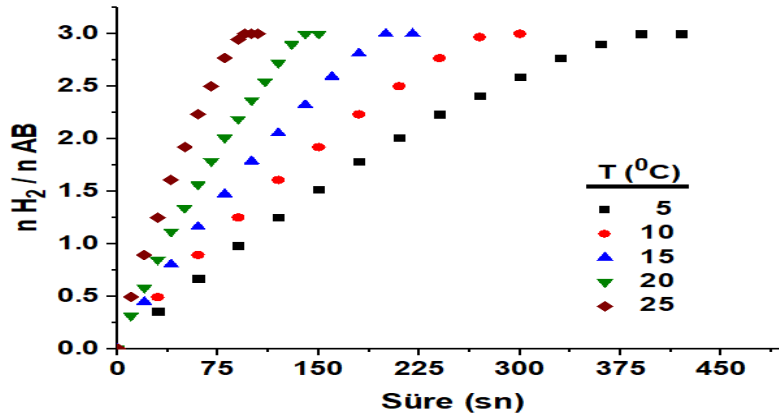
Şekil 4.10. NiRu@PVP nanoküpleri tarafından katalizlenen amonyak boranın hidroliz tepkimesi için hidrojen oluşum hızına karşı NH₃BH₃ substrat konsantrasyonunun logaritmik grafiği.

Bu sonuçlar beraber değerlendirildiğinde, amonyak boranın NiRu@PVP nanoküpleri tarafından katalizlenen hidroliz tepkimesine ilişkin hız eşitliğinin aşağıdaki şekilde “Eş. 4.1” olduğu görülmektedir:

$$\frac{-3d[\text{NH}_3\text{BH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{Kat}] \quad (4.1)$$

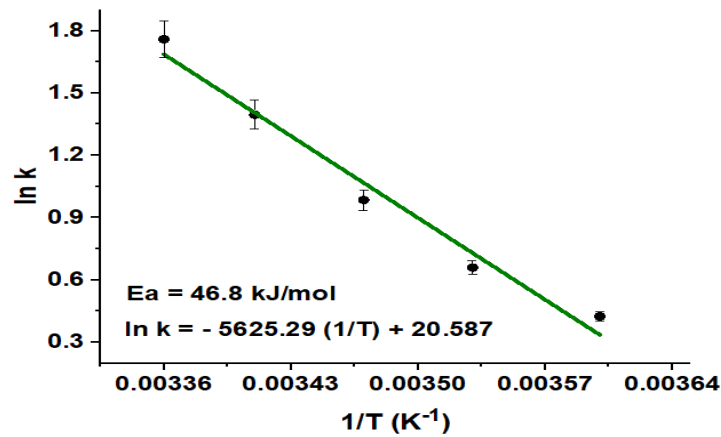
4.3. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanoküplerinin Amonyak Boranın Hidrolizindeki Aktivasyon Enerjisi

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanoküplerinin (NiRu@PVP) amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisinin belirlenmesi amacıyla, amonyak boranın hidroliz tepkimesi sabit katalizör (1.2 mM NiRu@PVP) ve substrat (NH₃BH₃, 200.0 mM) konsantrasyonlarında beş farklı sıcaklık değerlerinde (5, 10, 15, 20 ve 25 °C) gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimelere ilişkin mol H₂ / mol NH₃BH₃ grafikleri Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Amonyak boranın NiRu@PVP nanokümeleri katalizörlüğünde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine ait tepkime süresine karşı mol H₂/mol AB grafikleri.

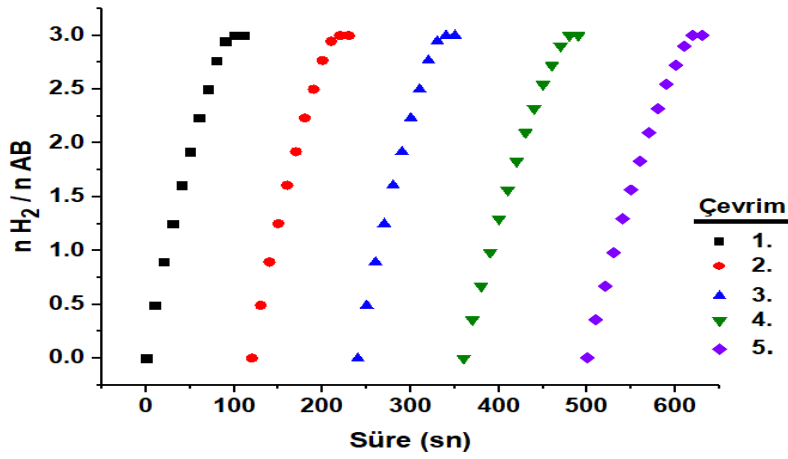
Beş farklı sıcaklık değeri için Şekil 4.11’de verilen doğruların her birinin doğrusal kısımlarından elde edilen hız sabitleri, poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin (NiRu@PVP) amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu hız sabiti değerleri kullanılarak, NiRu@PVP katalizörlüğündeki amonyak boranın hidroliz tepkimesi için Arrhenius eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.12). Arrhenius denkleminde, NiRu@PVP nanokümelerinin amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki aktivasyon enerjisi (E_a) 46.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. NiRu@PVP nanokümelerinin amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki Arrhenius eğrisi.

4.4. Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümelerinin Amonyak Boranın Hidrolizindeki Kararlılığı

Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlılaştırılmış nikel-rutenyum nanokümelerinin (NiRu@PVP) amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki kararlılığının tespiti amacıyla, amonyak boranın hidroliz tepkimesi her bir katalitik çevrimden sonra eşdeğer miktarda NH_3BH_3 ilave edilmek suretiyle beş kez tekrarlanmıştır. Bu hidroliz tepkimelerine ilişkin mol H_2 / mol NH_3BH_3 grafikleri Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.13. NiRu@PVP nanokümelerinin amonyak boranın hidrolizindeki kararlılık testlerinin farklı katalitik çevrimlerine ait tepkime süresine karşı mol H_2 /mol AB grafikleri.

Bu grafiklerden de anlaşıldığı üzere, NiRu@PVP nanokümelere amonyak boranın hidroliz tepkimesinde beşinci çevrim sonunda bile çok yüksek katalitik etkinliğe sahiptir. NiRu@PVP nanokümelerinin katalitik etkinliğindeki çok küçük azalma, büyük ihtimalle her bir katalitik çevrimde oluşan metaboratın katalizör yüzeyindeki aktif yüzeyleri az da olsa kapatarak katalizörün amonyak boran ile temasını önlemesinden kaynaklanmaktadır (Clark ve ark., 2007).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Mevcut tez çalışmasında, poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış bimetalik nikel-rutenyum nanoküpleri (NiRu@PVP) sentezlendi, tanımlandı ve amonyak boranın hidrolizinde katalizör olarak test edildi. Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- (a) Poli(N-vinil-2-pirrolidon) ile kararlaştırılmış nikel-rutenyum nanoküpleri (NiRu@PVP), uygun nikel ve rutenyum tuzlarının etanol-sulu karışımında poli(N-vinil-2-pirrolidon) varlığında riflaks edilerek eşzamanlı indirgenmesi sonucu sentezlendi. Bu yöntemde, poli(N-vinil-2-pirrolidon) hem kararlaştırıcı hem de indirgen rolü oynamaktadır. Sentezlenen NiRu@PVP nanoküplerinin tanımlanmasında UV-görünür bölge spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskopisi (HR-TEM) ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanıldı. Bu yöntemlerle NiRu@PVP bimetalik nanoküplerinin alaşım yapısında oluştuğu belirlendi. TEM analizi sonucu NiRu@PVP nanoküplerinin 3.8 ± 0.9 nm'lik ortalama parçacık boyutuna sahip olduğu belirlendi.
- (b) Böylece başarılı bir şekilde sentezlenen ve tanımlanan alaşım tipi bimetalik NiRu@PVP nanoküpleri, en önemli amin boran bileşiklerinden biri olan amonyak boranın hidroliz tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonucunda NiRu@PVP nanoküplerinin amonyak boranın hidrolizinde yüksek katalitik etkinliğe sahip oldukça etkin katalizörler oldukları tespit edildi. Alaşım tipi bimetalik NiRu@PVP nanoküpleri amonyak boranın hidroliz tepkimesinde 300 dak^{-1} gibi çok yüksek bir çevrim frekansı (TOF) değerine sahiptir. Alaşım tipi bimetalik NiRu@PVP nanoküplerinin amonyak boranın hidrolizindeki aktivasyon enerjisi değeri (E_a) ise 46.8 KJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu TOF ve E_a değerlerinden alaşım tipi bimetalik NiRu@PVP nanoküplerinin amonyak boranın hidrolizinde oldukça yüksek katalitik etkinliğe sahip katalizörler oldukları anlaşılmaktadır. Çizelge 5.1.'de verilen amonyak boranın hidroliz tepkimesinde daha önce kullanılan bazı katalizörlere ait çevrim frekansı (TOF) değerleri ile aktivasyon enerjisi değerleri

karşılaştırıldığında, alaşım tipi bimetalik NiRu@PVP nanokümelerinin amonyak boranın hidrolizinde oldukça etkin katalizörler oldukları açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.1. Amonyak boranın hidroliz tepkimesinde kullanılan bazı katalizör sistemlerinin çevrim frekansı (TOF) ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri.

| Katalizör | TOF (dak^{-1}) | E_a (kJ/mol) | Referans |
|--|---------------------------|----------------|---------------------------|
| RuCo/MIL-53(Al) NPs | 87.24 | 34.3 | [1] |
| Cu-Ni-Co/MOF NPs | 72.10 | 29.1 | [6] |
| Ru(0)/nanozirconia NPs | 173.00 | 58.0 | [10] |
| AgPd NPs | 90.00 | 22.7 | [12] |
| PtCu NPs | 102.50 | 36.0 | [15] |
| Pd NPs | 25.60 | 38.0 | [17] |
| Pd/chitosan NPs | 24.76 | 36.3 | [18] |
| PdNi/hollow nanospheres | 76.00 | 33.5 | [20] |
| Cu-Co/PDDA NPs | 30.80 | 35.2 | [21] |
| CuNi/MIL-101 NPs | 20.90 | 32.2 | [22] |
| CuNi-CeO ₂ /rGO | 34.40 | 19.1 | [24] |
| Pt/carbon nanofibers NPs | 35.00 | 39.2 | [28] |
| Pd/chitosan-Fe ₃ O ₄ NPs | 15.00 | 35.9 | [30] |
| Ru/alumina nanofiber NPs | 327.00 | 36.1 | [32] |
| Ru/TiO ₂ (B) nanotube NPs | 303.00 | 45.6 | [34] |
| PtTi | 51.40 | 39.4 | [35] |
| CoCr ₇ C ₃ /C | 25.80 | 24.2 | [36] |
| NiP/rGO | 13.30 | 34.7 | [37] |
| Ru(0)/nanohafnia NPs | 170.00 | 65.0 | [38] |
| Ru-Pd@PVP NPs | 308.00 | 54.5 | [42d] |
| Ru-Pt@PVP NPs | 308.00 | 56.3 | [42c] |
| Pd-Rh@PVP NPs | 1333.00 | 46.1 | [42a] |
| Pd-Pt@PVP NPs | 125.00 | 51.7 | [42e] |
| Ru-Rh@PVP NPs | 386.00 | 47.4 | [42b] |
| CoPd@PVP NPs | 30.00 | 48.6 | [42f] |
| NiRu@PVP NPs | 300.00 | 46.8 | [Bu tez çalışması] |

(c) Amonyak boranın hidroliz tepkimesindeki dayanıklılık deneyleri, alaşım tipi bimetalik NiRu@PVP nanokümelerinin bu hidroliz tepkimesinde birbirini takip eden beşinci katalitik çevrim sonunda bile hala etkin olduklarını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, C. and Dincer, I., 2014. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable Sources. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**: 1-12.
- Aiken, III J.D. and Finke R.G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**: 1-44.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J. ve Binder, M., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**: 969-975.
- Anonim 2019. - http://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_cycle. Erişim tarihi:23.05.2019
- Aslan, Ö., 2007. Hidrojen ekonomisine doğru. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, **6**: 283-298.
- Besancon, B.M., Hasanov, V., Imbault-Lastapis, R., Benesch, R., Barrio, M. and Mølnvik, M.J., 2009. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 2350-2360.
- Beşergil B., 2007. *Hampetroiden Petrokimyasallara*, El Kitabı. Tükelmat, İzmir.
- Bönnemann, H. and Nagabhushana K.S., 2008. Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control. *Elsevier*, 21-42.
- Browning D.J., Gerrard M.L., Lakeman J.B., Mellor I.M., Mortimer R.J., Turpin M.C., 2002. Studies into the storage of hydrogen in carbon nanofibers: Proposal of a possible reaction mechanism. *Nano Letters*, **2**: 201-205.
- Caner, N. A. Bulut, M. Yurderi, I.E. Ertas, H. Kivrak, M. Kaya, M. Zahmakiran, 2017. Atomic layer deposition-SiO₂ layers protected PdCoNi nanoparticles supported on TiO₂ nanopowders: Exceptionally stable nanocatalyst for the dehydrogenation of formic acid. *Appl. Catal. B: Env.* **210**: 470-483.
- Chen J., Li S.L., Tao Z.L., Shen Y.T., Cui C.X., 2003. Titanium disulfide nanotubes as hydrogen storage materials. *Journal of American Chemical Society*, **125**: 5284-5285.
- Chen, X, X.J. Xu, X.C. Zheng, X.X. Guan, P. Liu, 2018. Chitosan supported palladium nanoparticles: The novel catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Mater. Res. Bull.*, **103** : 89-95.
- Çiftçi, N.S., Metin, Ö., 2014. Monodisperse nickel-palladium alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 18863-18870.
- Cipriani, G., Dio, V.D., Genduso, F., Cascia, D.L., Liga, R., Miceli, R. and Galluzzo, G., 2014. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**: 8482-8494.
- Clark, T.J, G.R. Whittell, I. 2007. Highly efficient colloidal cobalt- and rhodium-catalyzed hydrolysis of H₃N·BH₃ in air. *Manners, Inorg. Chem.*, **46** : 7522-7527.
- Dincer, I., 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**: 265-285.

- Du, X. C. Yang, X. Zeng, T. Wu, Y. Zhou, P. Cai, G. Cheng, W. Luo, 2017. Amorphous NiP supported on rGO for superior hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**: 14181-14187.
- Du, Y., K. Wang, Q. Zhai, A. Chen, Z. Xi, J. Yan, X. Kang, M. Chen, X. Yuan, M. Zhu, 2018. Alloyed palladium-nickel hollow nanospheres with interatomic charge polarization for improved hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**: 283-292.
- Ferrando, R., Jellinek, J. and Johnston, R.L., 2006. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **108 (3)**: 849-904.
- Gao, D, Y. Zhang, L. Zhou, K. Yang, 2018. CuNi NPs supported on MIL-101 as highly active catalysts for the hydrolysis of ammonia borane. *Appl. Surf. Sc.*, **427**: 114-122.
- Gao, M, W. Yang, Y. Yu, 2018. Monodisperse PtCu alloy nanoparticles as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**: 14293-14300.
- Grochala W., Edwards P.P., 2004. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chemical Reviews*, **104**: 1283-1316.
- Güngörmez, K., 2015. *Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi İçin Oldukça Aktif Ve Ekonomik Bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu₃Pd Alaşım Nanopartikülleri*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Guo, L.T., Cai, Y.Y., Ge, J.M., Zhang, Y.N., Gong, L.H., Li, X.H., Wang, K.X., Ren, Q.Z., Su, J., Chen, J.S., 2015. Multifunctional Au–Co@CN Nanocatalyst for Highly Efficient Hydrolysis of Ammonia Borane. *ACS Catalysis*, **5**: 388-392.
- Gupta, R.B., 2009. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, CRC Press.
- Hagen, J., 2006. practical approach, second edition, Wiley- VCH, Weinheim. *Industrial Catalysis: A*
- Hamilton, C.W., Baker, R.T., Staubitz, A. ve Manners, I., 2009. B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society*, **38**: 279-293.
- Hu J.J., Wu G.T., Liu Y.F., Xiong Z.T., Chen P., Murata K., Sakata K., Wolf G., 2006. Hydrogen release from Mg(NH₂)₂-MgH₂ through mechanochemical reaction. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**: 14688-14692.
- Hu, M, H. Wang, Y. Wang, Y. Zhang, J. Wu, B. Xu, D. Gao, J. Bi, G. Fan, 2017. Alumina nanofiber-stabilized ruthenium nanoparticles: Highly efficient catalytic materials for hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**: 24142-24149.
- Huheey, J. E., Keiter E. A and Keiter R. L., 1993. *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College Publishers, 321-457.
- Hussain, M.M., Dinçer, İ., Li, X., 2007. A preliminary life cycle assessment of PEM fuel cell powered automobiles. *Applied Thermal Engineering*, **27**: 2294-2299.
- Jia, H, X. Chen, C.Y. Liu, X.J. Liu, X.C. Zheng, X.X. Guan, P. Liu, 2018. Ultrafine palladium nanoparticles anchoring graphene oxide-ionic liquid grafted chitosan self-assembled materials: The novel organic-inorganic hybrid catalysts for

- hydrogen generation in hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**: 12081-12090.
- Jia, H. X.J. Liu, X. Chen, X.X. Guan, X.C. Zheng, P. Liu, 2017. Chitosan-Fe₃O₄ anchored palladium nanoparticles: An efficiently magnetic catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**: 28425-28433.
- Joshi, A.S., Dincer, I. and Reddy, B.V., 2010. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**: 490-4908.
- Kalkan, E.B, S. Akbayrak, S. Özkar, 2017. Ruthenium(0) nanoparticles supported on nanohafnia: A highly active and long-lived catalyst in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **430**: 29-35.
- Kang, K., Gu, X., Guo, L., Liu, P., Sheng, X., Wu, Y., Cheng, J., Su, H., 2015. Efficient catalytic hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane over surfactant-free bimetallic nanoparticles immobilized on amine-functionalized carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**: 12315-12324.
- Keaton, R.J., Blacquiere, J.M., Baker, R.T., 2007. Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia-borane for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, **129**: (1844-+).
- Klabunde, K.J., Stark J., Koper O., Mohs C., Park D.G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., and Zhang D.J., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, **100**: 12142-12153.
- Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney R.L., 2008. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**: 553-563.
- Li, T., Zhou, H., Huang, J., Yin, J., Chen, Z., Liu, D., Zhang, N. And Kuang, Y., 2014. Facile preparation of Pd–Au bimetallic nanoparticles via in-situ self-assembly in reverse microemulsion and their electrocatalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **463**: 55–62.
- Liang, Z, X. Xiao, X. Yu, X. Huang, Y. Jiang, X. Fan, L. Chen, J. 2018. Non-noble trimetallic Cu-Ni-Co nanoparticles supported on metal-organic frameworks as highly efficient catalysts for hydrolysis of ammonia borane. *Alloys Compd.*, **741**: 501-508.
- Liu, H.L, S. Yoon, S.L. Cooper, G. Cao, J.E. Crow, 1999. Raman-scattering study of the charge and spin dynamics of the layered ruthenium oxide Ca₃Ru₂O₇. *Phys. Rev.*, **B 60**: 6980-6983.
- Liu, Y, H. Guan, J. Zhang, Y. Zhao, J.H. Yang, B. Zhang, 2018. Polydopamine-coated halloysite nanotubes supported AgPd nanoalloy: An efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**: 2754-2762.
- Liu, Y, J. Zhang, H. Guan, Y. Zhao, J.H. Yang, B. Zhang, 2018. Preparation of bimetallic Cu-Co nanocatalysts on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized halloysite nanotubes for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Appl. Surf. Sci.*, **427**: 106-113.
- Ma, Y, X. Li, Y. Zhang, L. Chen, J. Wu, D. Gao, J. Bi, G. Fan, 2017. Ruthenium nanoparticles supported on TiO₂ (B) nanotubes: Effective catalysts in hydrogen evolution from the hydrolysis of ammonia borane. *J. Alloys Compd.*, **708**: 270-277.

- Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird, A.M., Davis, T.A. ve Matthews, M.A., 2009. Hydrogen Generation from Chemical Hydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**: 3703-3712.
- Menghuan, C, L. Zhou, L. Di, L. Yue, N. Honghui, P. Yaxi, X. Hongkun, P. Weiwei, Z. Shuren, 2018. RuCo bimetallic alloy nanoparticles immobilized on multi-porous MIL-53(Al) as a highly efficient catalyst for the hydrolytic reaction of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**: 1439-1450.
- Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S. ve Sun, S.S., 2010. Monodisperse Nickel Nanoparticles; and Their Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *J. Am. Chemical Society*, **132**: 1468-1469.
- Moulijn, J. A., Van Leeuwen, P. W. N. M and Van Santen R. A., 1993. Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. *Elsevier Science Publishers, the Netherlands*, 363-437.
- Pachón, L.D. and Rothenberg, G., 2008. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Appl. Organometal. Chem.*, **22**: 288-299.
- Paselk, R. A., 2008. Fabrication and Characterization of Nanostructured Silicon Films For Photovoltaic Applications. *General Chemistry, Humboldt State University, California*, 398-405.
- Rakap, M, 2014. Hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane in the presence of highly efficient poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected platinum-ruthenium nanoparticles. *Appl. Catal. A: Gen.*, **478**: 15-20.
- Rakap, M, 2015a. Hydrolysis of Sodium Borohydride and Ammonia Borane for Hydrogen Generation Using Highly Efficient Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)-Stabilized Ru-Pd Nanoparticles as Catalysts. *Int. J. Green Energy*, **12**: 1288-1300.
- Rakap, M, Appl. 2015b. The highest catalytic activity in the hydrolysis of ammonia borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected palladium-rhodium nanoparticles for hydrogen generation. *Catal. B: Env.*, **163**: 129-134.
- Rakap, M, 2015c. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized palladium-platinum nanoparticles-catalyzed hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation. *J. Power Sources*, **276**: 320-327.
- Rakap, M, 2015d. PVP-stabilized Ru-Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *J. Alloys Compd.*, **649**: 1025-1030.
- Rakap, M, B. Abay, N. Tunç, 2017. Hydrolysis of ammonia borane and hydrazine borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized CoPd nanoparticles for chemical hydrogen storage. *Turk. J. Chem.*, **41**: 221-232.
- Ramachandran, P.V, P.D. Gagare, 2007. Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration. *Inorg. Chem.*, **46**: 7810-7817.
- Rand D.A.J., Dell R.M., 2005. The hydrogen economy: A threat or an opportunity for lead-acid batteries?. *Journal of Power Sources*, **144**: 568-578.
- Rood J.A., Noll B.C., Henderson K.W., 2006. Synthesis, structural characterization, gas sorption, and guest-exchange studies of the lightweight, porous metal-organic framework α -[Mg₃(O₂CH)₆]. *Inorganic Chemistry*, **45**: 5521-5528.

- Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O.M., 2003. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, **300**: 1127-1129.
- Roucoux, A., Schulz J. and Patin H., 2002. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chem. Rev.*, **102**: 3757-3778.
- Schlapbach L., Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, **414**: 353-358.
- Schmid, G., 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chem. Rev.*, **92**: 1709.
- Schmid, G., 1994. *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. VCH publishers, 547 p, New York, USA.
- Schüth F., Bogdanovic B., Felderhoff M., 2004. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical Communications*, 2249-58.
- Shriver, D. F and Atkins P. W., 1999. Inorganic Chemistry. *Oxford University Press*, 244.
- Sit, V., Geanangel, R.A. ve Wendlandt, W.W., 1987. The thermal-dissociation of NH_3BH_3 . *Thermochimica ACTA*, **113**: 379-382.
- Tonbul, Y, S. Akbayrak, S. Özkar, J. 2018. Nanozirconia supported ruthenium(0) nanoparticles: Highly active and reusable catalyst in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Colloid Interface Sci.*, **513**: 287-294.
- Toshima, N. M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi, K. Asakura, 1991. Structural analysis of polymer-protected palladium/platinum bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, **95**: 7448-7453.
- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 3816-3822
- Wagner, C.D, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, M.E. Muilenberg, 1979. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Physical Electronics Division*, p.106.
- Wen, L., Zheng, Z., Luo, W., Cai, P., Cheng, G.Z., 2015. Ruthenium deposited on MCM-41 as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane. *Chinese Chemical Letters*, **26**: 1345-1350.
- Xia, B., Liu, C., Wu, H., Luo, W., Cheng, G., 2015. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by metal-organic framework supported bimetallic RhNi nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**: 16391-16397.
- Xiong, X., Zhou, L., Yu, G., Yang, K., Ye, M., Xia, Q., 2015. Synthesis and catalytic performance of a novel RuCuNi/CNTs nanocomposite in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**: 15521-15528.
- Xu, Q. ve Chandra, M., 2007. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Alloys and Compounds*, **446**: 729-732.

- Yousef, A, R.M. Brooks, M.M. El-Halwany, A. Abutaleb, M.H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, H.Y. 2017. Electrospun CoCr_7C_3 -supported C nanofibers: Effective, durable, and chemically stable catalyst for H_2 gas generation from ammonia borane *Kim, Mol. Cata.*, **434**: 32-38.
- Yuan, M, Z. Cui, J. Yang, X. Cui, M. Tian, D. Xu, J. Ma, Z. Dong, 2017. Ultrafine platinum nanoparticles modified on cotton derived carbon fibers as a highly efficient catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**: 29244-29253.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2013. Transition Metal Nanoparticles in Catalysis for the Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane. *Top Catal.*, **56**: 1171-1183.
- Zhang, J., Fisher, T.S., Gore, J.P., Hazra, D., Ramachandran, P.V., 2006. Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**: 2292-2298.
- Zhou, Q. C. Xu, J. 2017. Stratified nanoporous PtTi alloys for hydrolysis of ammonia borane. *Colloid Interface Sci.*, **496**: 235-242.
- Zhou, Y.H, S. Wang, Y. Wan, J. Liang, Y. Chen, S. Luo, C. Yong, 2017. Low-cost CuNi-CeO₂/rGO as an efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane and tandem reduction of 4-nitrophenol. *J. Alloys Compd.* **728**: 902-909.
- Züttel, A., 2003. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, **6**: 24-33.

ÖZ GEÇMİŞ

1984 yılında Giresun ili Şebinkarahisar ilçesinde doğdu. İlköğrenimini 1998 yılında ve ortaöğrenimini 2002 İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında Kırklareli Üniversitesi Gıda Teknolojisi önlisans bölümünden mezun oldu. 2013 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Halen Kimya Bölümü Anorganik Kimya alanında yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 20/06/2019

Tez Başlığı / Konusu:

'Poli(N-Vinil-2-Pirrolidon) ile Kararlılaştırılmış Nikel-Rutenyum Nanokümlerinin Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Hidrolizinde Katalizör Olarak Kullanılması'

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam13..... sayfalık kısmına ilişkin, 20/05/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4..... (Dört.....) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Bayram ABAY

Öğrenci No: 149102002


Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

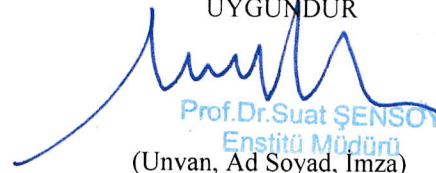
Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


Doç. Dr. Murat RAKAP

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Prof. Dr. Suat ŞENSO
Enstitü Müdürü
(Unvan, Ad Soyad, İmza)